

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-312969

(43)Date of publication of application : 24.11.1998

(51)Int.Cl.

H01L 21/205

H01L 31/04

(21)Application number : 09-122244

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 13.05.1997

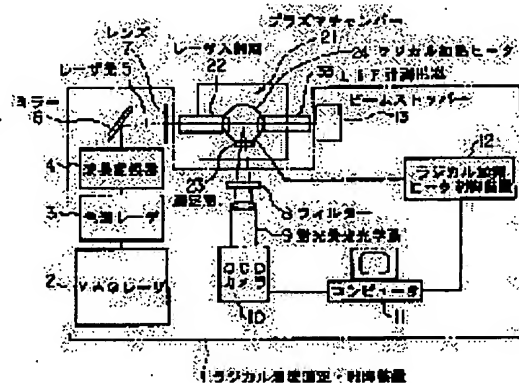
(72)Inventor : TAKEUCHI YOSHIKI  
DEGUCHI YOSHIHIRO  
MURATA MASAYOSHI  
TAKANO AKINA

## (54) METHOD AND SYSTEM FOR DEPOSITING THIN AMORPHOUS SEMICONDUCTOR

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To deposit a thin amorphous semiconductor with low defect density by specifying the SiH radical rotary temperature in the vicinity of a substrate and keeping the substrate temperature lower than the radical rotary temperature.

**SOLUTION:** The system for deposit a thin amorphous semiconductor comprises a meshed radical heater 24 for heating SiH radicals, a radical temperature measuring section comprising an incident side member comprising an YAG laser 2 for measuring the SiH radical rotary temperature, a light receiving side member comprising a filter 8 and a computer 11, and a radical heater controller 12 for controlling the SiH radical rotary temperature at 350° C or above based on a measured SiH radical rotary temperature. Temperature of the meshed radical heater 24 is varied such that the SiH radical rotary temperature is kept constant at 380° C, for example, at the time of every deposition. Since the rotary temperature of SiH radical can be controlled at a constant level, an amorphous semiconductor can be deposited stably with low defect density.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.05.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 06.05.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-312969

(43)公開日 平成10年(1998)11月24日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

**識別記号**

FI

H O I L 21/205  
31/04

H O 1 L 21/205  
31/04

B

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平9-122244

(22)出願日 平成9年(1997)5月13日

(71)出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72)発明者 竹内 良昭

長崎県長崎市深堀町五丁目717番1号 三菱重工業株式会社長崎研究所内

(72)發明者 出口 祥啓

長崎県長崎市深堀町五丁目717番1号 三菱重工業株式会社長崎研究所内

(72)発明者 村田 正義

長崎県長崎市深堀町五丁目717番1号 三  
菱重工業株式会社長崎研究所内

(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外3名)

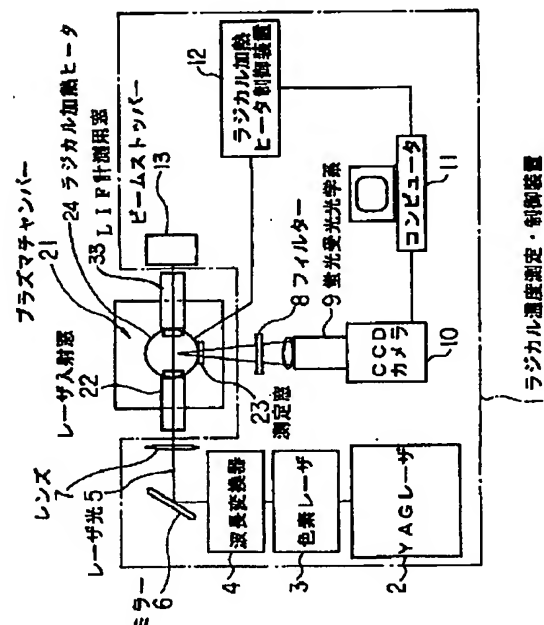
**最終頁に続く**

(54) 【発明の名称】 非晶質半導体薄膜の成膜方法及び装置

(57) 【要約】

【課題】安定して低欠陥密度膜の形成が可能になることを課題とする。

【解決手段】プラズマCVD法による非晶質半導体薄膜の製造装置において、SiHラジカルを加熱するメッシュ状のラジカル加熱ヒータ24と、SiHラジカル回転温度を測定するコンピュータ11などと、測定されたSiHラジカル回転温度を基にSiHラジカル回転温度を350℃以上に制御するラジカル加熱ヒータ制御装置12とを具備することを特徴とするラジカル加熱温度測定・制御機能付きプラズマCVD装置。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板近傍のSiHラジカル回転温度を350℃以上とし、かつ基板温度を前記ラジカル回転温度より低く保つことを特徴とする非晶質半導体薄膜の成膜方法。

【請求項2】 プラズマCVD法による非晶質半導体薄膜の製造装置において、SiHラジカルを加熱する加熱手段と、SiHラジカル回転温度を測定する測定手段と、測定されたSiHラジカル回転温度を基にSiHラジカル回転温度を350℃以上に制御する制御手段とを具備することを特徴とする非晶質半導体薄膜の成膜装置。 10

【請求項3】 レーザー誘起蛍光法によりSiHラジカル回転温度を測定することを特徴とする請求項2記載の非晶質半導体薄膜の成膜装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は非晶質半導体薄膜の成膜方法及び装置に関し、特にアモルファスシリコン太陽電池、薄膜半導体、光センサー、半導体保護膜等を形成する化学蒸着堆積（Chemical Vapour Deposition、以下、CVDと呼ぶ）薄膜形成に用いられるプラズマCVD法による非晶質半導体薄膜の成膜方法及び装置に関する。 20

## 【0002】

【従来の技術】プラズマCVD法で得られた水素化シリコンをはじめとするシリコン系非晶質半導体は大面積化が容易でかつ低コスト化が有望であることから、太陽電池や液晶ディスプレイ用薄膜トランジスタなどへの応用が期待されている。しかしながら、これらのシリコン系非晶質半導体は、膜中の欠陥密度がおよそ $10^{16} \sim 10^{17}$ 個/ccと結晶系半導体に比べ数桁多く、例えば太陽電池の発電層に使用する際にはこれらの欠陥が再結合中止となるため、光電変換効率向上の阻害要因となっている。 30

【0003】最近、通産省工業技術院電子技術総合研究所のガングリー等は既に公知のように、基板温度を通常の200℃から400℃に上げるとともに、成膜速度を従来の10倍程度まで増加することで、水素化非晶質シリコンの欠陥密度を $10^{14}$ 個/ccまで低減することに成功している。 40

【0004】現在、学会レベルでは水素化非晶質シリコンの膜中の欠陥とされるシリコン原子の未結合手は、成長表面に存在する未結合手がそのまま膜の成長に伴い膜中に取り込まれるものと考えられている。膜成長機構としては、(1)膜成長の過程として気相中の膜生成前駆体（ラジカル）が成膜表面に付着し、成膜表面被覆水素（シリコン原子に吸着している）を抜取って表面に未結合手を生成する過程と、(2)成膜表面に吸着したラジカルが成長表面を拡散して表面の未結合手と結合する膜堆 50

積過程の2つからなると提案されている。

【0005】これら二つの反応過程はいずれも熱活性反応であり、基板温度が増加すれば反応が促進される。前記ガングリー等の方法は、基板温度を400℃にしかつ従来の10倍の成膜速度を用いることで、前記(1)の未結合手生成反応も促進されるが、前記(2)の拡散・膜生成反応も促進され、しかも10倍の成膜速度、即ちラジカル供給量にて前記(1)の過程で生じた未結合手を終端するため、従来にない低欠陥密度の水素化非晶質シリコン薄膜が制作可能になったものと考えられている。

【0006】図6は、三菱重工業（株）・高野等（特開平8-8522）や鐘淵化学・西尾等（特開平7-89159）が出願した従来のプラズマCVD装置の説明図である。図中の付番61はプラズマCVD装置であり、チャンバ62を有する。このチャンバ62の中には基板ホルダ63が配置されている。この基板ホルダ63内には、基板ホルダ63上の基板64を加熱するためのヒータ65、及びそのヒータ65の温度を制御するための熱電対66が設けられている。前記チャンバ62内の基板ホルダ63の上方には、メッシュ状ヒータ67が配置されている。このヒータ67を加熱することにより、基板64の温度が200℃程度でも水素化非晶質シリコンの欠陥密度を $10^{14}$ 個/ccまで低減することを可能としている。また、このメッシュ状ヒータ67を挿んで基板ホルダ63と反対側に高周波電極68が配置されている。この高周波電極68の中にはガス導入管69が内蔵されており、また高周波電極68の前記メッシュ状ヒータ67と向かい合う面には、チャンバ内にガスを導入するためのガス導入孔70が形成されている。前記メッシュ状ヒータ67と高周波電極68の間の領域にプラズマ71が形成される。こうした方法は、ラジカルにエネルギーを与えることで前記膜形成反応(2)の表面拡散反応が促進されるために欠陥密度が小さくなると考えている。 50

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ガングリー等の方法では基板温度は400℃であり、デバイス製作上望ましくない。特に太陽電池等は下地層のP層が熱的ダメージを受け変質するため、この技術を適用することは困難である。従って、低い基板温度で低欠陥密度の膜を製作する方法が望まれている。また、高野、西尾等の方法はメッシュ状ヒータ67の温度を制御することで行っているが、この方法ではメッシュ状ヒータ67への膜付着によるヒータからの熱輻射の変化、メッシュ状ヒータ67のたるみなどの原因で同じ温度にしても低欠陥密度膜を再現することは困難であった。

【0008】本発明はこうした事情を考慮してなされたもので、基板近傍のSiHラジカル回転温度を350℃以上とし、かつ基板温度を前記ラジカル回転温度より低く保つことにより、安定して低欠陥密度膜の形成が可能 な非晶質半導体薄膜の成膜方法を提供することを目的とする。また、本発明は、SiHラジカルを加熱する加熱

手段と、SiHラジカル回転温度を測定する測定手段と、測定されたSiHラジカル回転温度を基にSiHラジカル回転温度を350℃以上に制御する制御手段とを具備した構成にすることにより、安定して低欠陥密度膜が形成可能な非晶質半導体薄膜の成膜装置を提供することを目的とする。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、非晶質シリコン系薄膜の欠陥密度は膜表面の欠陥密度低減が必要であり、そのためにはラジカルの表面拡散距離を長くすることが必要という認識のもとにこの点を改善すべく種々検討した結果、気相中のラジカル温度を計測し、その温度制御を行うことが本質的であるとの見解に達した。そして、レーザ誘起蛍光法（以下、LIFと記す）法を用いてプラズマ中のSiHラジカル回転温度を直接的に計測した結果、その温度と生成される膜の欠陥密度に強い相関性があり、回転温度が上昇すると膜中欠陥密度が低下することを実験的に検証し、本発明を完成するに至った。

【0010】即ち、本願第1の発明は、基板近傍のSiHラジカル回転温度を350℃以上とし、かつ基板温度を前記ラジカル回転温度より低く保つことを特徴とする非晶質半導体薄膜の成膜方法である。

【0011】本願第2の発明は、プラズマCVD法による半導体薄膜の製造装置において、SiHラジカルを加熱する加熱手段と、SiHラジカル回転温度を測定する測定手段と、測定されたSiHラジカル回転温度を基にSiHラジカル回転温度を350℃以上に制御する制御手段とを具備することを特徴とする非晶質半導体薄膜の成膜装置である。第2の発明において、SiHラジカル回転温度は例えばレーザ誘起蛍光法により測定することが挙げられる。

【0012】〔作用〕本発明では基板に到達するラジカル温度を所定の温度以上としかつ基板温度より高く保つことにより、膜成長反応が促進される結果、低い基板温度でもその基板温度で通常成膜できるものより低欠陥密度の非晶質シリコン系薄膜が成膜可能となる。

#### 【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例に係るプラズマCVD装置について図1及び図2を参照して説明する。ここで、図1は本発明の実施例に係るラジカル加熱温度測定・制御機能付きプラズマCVD装置の説明図、図2は図1のプラズマCVD装置の一構成であるプラズマチャンバーの断面図である。

【0014】ラジカル加熱温度測定・制御機能付きプラズマCVD装置は、ラジカル加熱温度測定・制御装置1と図2に示すプラズマチャンバー21とから構成されている。ラジカル加熱温度測定・制御装置1は、レーザ誘起蛍光法にてラジカル温度を測定する部分（ラジカル温度制御部）と、その結果に基づいてラジカル加熱ヒータ

ーを制御する部分（ラジカル加熱ヒータ制御部）に分かれる。

【0015】ラジカル温度測定部は、入射側部材と、受光側部材と、コンピュータ11から構成される。入射側部材は、YAGレーザ2と、該YAGレーザ2に順次接続された色素レーザ3及び波長変換器4と、発生したレーザ光5を反射させるミラー6と、このミラー6からのレーザ光5を通過させるレンズ7とから構成され、レーザ光5をプラズマチャンバー21の一端に設けられた入射窓22からプラズマチャンバー21の反応容器内に前記ミラー6、レンズ7を経由して入射させるようになっている。前記受光側部材は、レーザ光5の光軸に直角方向に設けた測定窓23の外側に配置された特定の波長の光のみを透過させるフィルター8と、蛍光受光光学系9と、微弱な蛍光を電気信号に変換する高感度カメラ（CCDカメラ）10とから構成されている。前記コンピュータ11は、その信号を解析しラジカル温度を算出するものである。

【0016】ラジカル加熱ヒータ制御部は、コンピュータ11によるラジカル温度の測定結果に基づいて、プラズマチャンバー21内に設置されているメッシュ状のラジカル加熱ヒータ24に供給される電流を制御するラジカル加熱ヒータ制御装置12で構成され、フィードバック制御される。なお、前記レーザ光5は、プラズマチャンバー21の外部に設けられたビームストッパー13にて遮光される。

【0017】前記プラズマチャンバー21は、次のような構成となっている。ラジカルチャンバ21の中には基板ホルダ25が配置されている。この基板ホルダ25内には、基板ホルダ25上の基板26を加熱するための基板加熱ヒータ27、及びそのヒータ27の温度を制御するための熱電対28が設けられている。前記基板加熱ヒータ27により基板26の温度が制御される。前記基板加熱ヒータ27には、該ヒータ27を冷却する水冷機構（図示せず）が内蔵されている。前記プラズマチャンバー21内の基板ホルダ25の上方には、メッシュ状のラジカル加熱ヒータ24が配置されている。また、このラジカル加熱ヒータ24を挿んで基板ホルダ25と反対側には、高周波電極29が配置されている。この高周波電極29の中にはガス導入管30が内蔵されており、また高周波電極29のラジカル加熱ヒータ24と向かい合う面には、プラズマチャンバー21内にガスを導入するためのガス導入孔31が形成されている。

【0018】前記ガス導入管30及びガス導入孔31を介して原料ガスをプラズマチャンバー21内に導入し、かつ図示しない高周波電源より高周波電極29に電力を供給することで、プラズマ32を生成、ガスを分解することで基板26上に薄膜を堆積させる。前記プラズマチャンバー21の前記入射窓22と対向する箇所には、LIF計測用窓33が設置されている。この計測用窓33よりレーザ光5を入射し、プラズマからの蛍光を高感度カメラ10にて測定することによりLIF計測を行った。本実施例でのLIFに

よるSiHラジカル回転温度測定点はメッシュ状のラジカル加熱ヒータ24より5mmの位置とした。

【0019】こうした構成のプラズマCVD装置の作用は次の通りである。YAGレーザ2と色素レーザ3と波長変換器4にてSiHラジカル励起波長にレーザ光5の波長を設定し、プラズマチャンバー21の反応容器内にレーザ入射窓22から入射させる。プラズマチャンバー21内に供給された原料ガスは、グロー放電プラズマによりSiH等のSiを含む活性種(ラジカル)が発生し、基板表面に付着、拡散し基板にa-Si薄膜が形成される。その際、SiHラジカルにレーザ光5が照射されると蛍光が発生する。その蛍光のみを透過させるフィルター8及び蛍光受光光学系9にて集光され高感度カメラ10にて受光される。その受光信号をコンピュータ11にて解析し、SiHラジカル回転温度を求める。測定されたSiHラジカル回転温度をフィードバックし、ラジカル加熱ヒータ24への供給電流をラジカル加熱ヒータ制御装置12にて制御する。以上の構成によりSiHラジカル回転温度を常に一定に制御することが可能となった。

【0020】上記実施例でのLIF計測によるSiHラジカル回転温度と成膜した水素化非晶質シリコン膜の欠陥密度の関係を、図3に示す。本成膜実験での諸条件は以下の通りである。

【0021】ガス: SiH<sub>4</sub> (100%)、流量: 20 sccm、圧力: 50mTorr、高周波電力: 5W、基板温度: 170℃、基板メッシュ状のラジカル加熱ヒータ間隔: 6mm

なお、メッシュ状のラジカル加熱ヒータ温度を上げた場合には輻射により基板温度が上昇するのを防ぐため、基板加熱ヒータ27に内蔵されている図示していない水冷機構により基板加熱ヒータ27を冷却することにより基板温度を170℃に保った。図3より、SiHラジカル温度と欠陥密度は強い相関があり、SiHラジカル温度が高くなると欠陥密度は減少し、SiHラジカル回転温度が300℃以上で10<sup>-4</sup>個/cc台の低欠陥密度膜が現れ、350℃以上で確実に10<sup>-4</sup>個/cc台の低欠陥密度膜が得られることが明らかになった。

【0022】図4は、メッシュ状のラジカル加熱ヒータ24の温度を400℃と一定にして成膜回数を重ねた場合の、成膜回数とその時の欠陥密度の関係を示した比較例である。ラジカル加熱ヒータ24を一定にしても、膜の欠陥密度は経時的に変化し、再現性の悪いデータであることが確認できた。これは、ラジカル加熱ヒータ24に膜が付着する結果、ラジカル加熱ヒータ24からの熱輻射状態、伝熱状態が変化しているためと考えられる。

【0023】これに対し、図5は、成膜毎にSiHラジカル回転温度が380℃と一定になるようにメッシュ状のラジカル加熱ヒータ24の温度を変化させて得られた時の成膜回数とその時の欠陥密度の関係を示した実験例である。このように、ラジカル温度を指標として成膜を行

うことで再現良く低欠陥密度膜が得られるようになった。

【0024】このように、本発明方法によれば、基板26に到達するラジカル温度を特定の温度以上とし且つ基板温度より高く保つことにより、膜成長反応が促進され、低い基板温度でもその基板温度で通常成膜できるものより低欠陥密度の非晶質シリコン系薄膜が成膜可能となる。

【0025】また、本発明装置は、SiHラジカルを加熱するメッシュ状のラジカル加熱ヒータ24と、SiHラジカル回転温度を測定する、YAGレーザ2等からなる入射側部材、フィルター8等からなる受光側部材及びコンピュータ11を有したラジカル温度測定部と、測定されたSiHラジカル回転温度を基にSiHラジカル回転温度を350℃以上に制御するラジカル加熱ヒータ制御装置12とを具備した構成となっている。従って、Siラジカル回転温度を常に一定に制御することが可能となり、安定して低欠陥密度膜の形成が可能となる。

【0026】

【発明の効果】以上詳述したようにこの発明によれば、基板近傍のSiHラジカル回転温度を350℃以上とし、かつ基板温度を前記ラジカル回転温度より低く保つことにより、安定して低欠陥密度膜の形成が可能な非晶質半導体薄膜の成膜方法を提供できる。また、本発明は、SiHラジカルを加熱する加熱手段と、SiHラジカル回転温度を測定する測定手段と、測定されたSiHラジカル回転温度を基にSiHラジカル回転温度を350℃以上に制御する制御手段とを具備した構成にすることにより、安定して低欠陥密度膜が形成可能な非晶質半導体薄膜の成膜装置を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例に係るラジカル加熱温度測定・制御機能付きプラズマCVD装置の説明図で、プラズマチャンバーのみ平面的に描いた図。

【図2】図1のプラズマCVD装置の一構成であるプラズマチャンバーの説明図。

【図3】図1のプラズマCVD装置に係るSiHラジカル回転温度と水素化非晶質シリコン薄膜の欠陥密度の関係を示す特性図。

【図4】メッシュ状の加熱ヒータ温度を一定にして成膜した場合の欠陥密度の経時変化を示す特性図。

【図5】SiHラジカル回転温度を一定にして成膜した場合の欠陥密度の経時変化を示す特性図。

【図6】従来のプラズマCVD装置の説明図。

【符号の説明】

- 1…ラジカル温度測定・制御装置、
- 2…YAGレーザ、
- 3…色素レーザ、
- 4…波長変換器、
- 5…レーザ光、

(5)

特開平10-312969

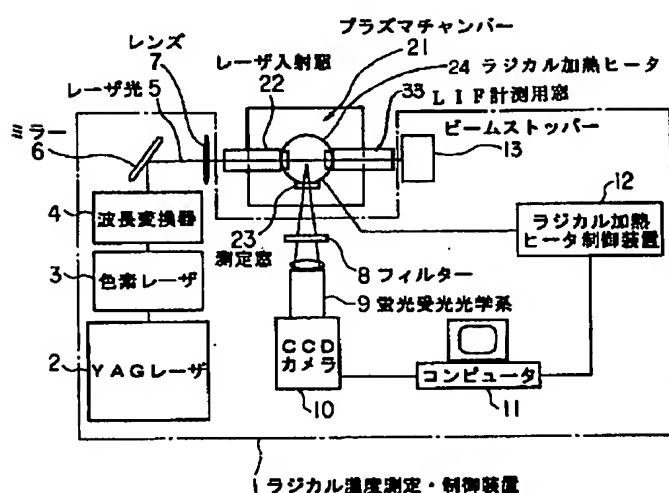
8

6…ミラー、  
7…レンズ、  
8…フィルター、  
9…蛍光受光光学系、  
10…高感度カメラ (CCDカメラ)、  
11…コンピュータ、  
12…ラジカル加熱ヒータ制御装置、  
21…プラズマチャンバー、  
22…レーザ入射窓、  
23…測定窓、

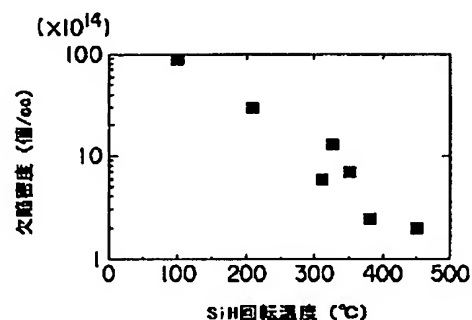
\* 24…メッシュ状のラジカル加熱ヒータ、  
25…基板ホルダー、  
26…基板、  
27…基板加熱ヒータ、  
28…熱電対、  
29…高周波電極、  
30…ガス導入管、  
31…ガス導入孔、  
33…L I F 計測用窓。

\* 10

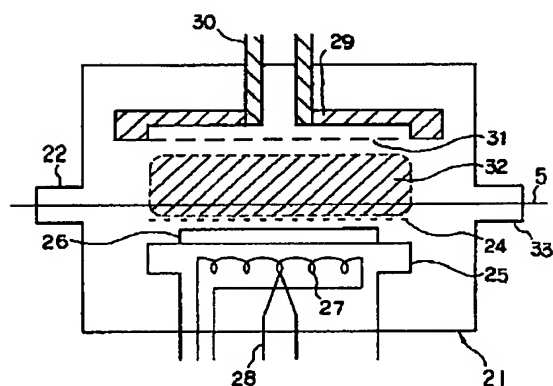
【図1】



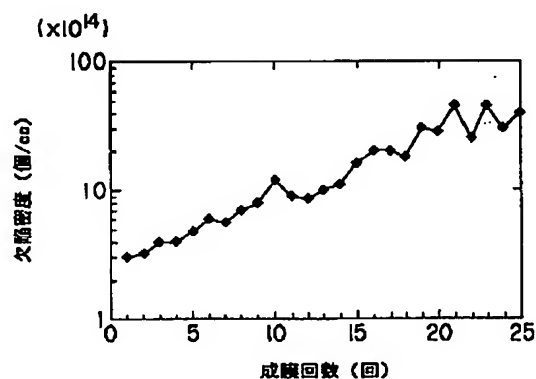
【図3】



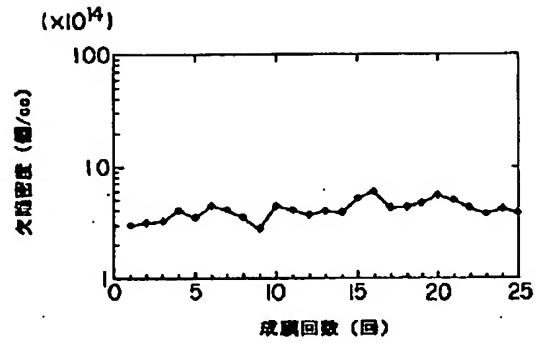
【図2】



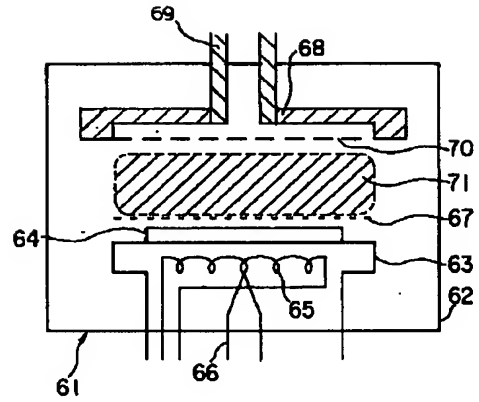
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 高野 暁己  
 長崎県長崎市深堀町五丁目717番1号 三  
 菱重工業株式会社長崎研究所内